

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 81/02	A1	(11) 国際公開番号 WO98/16585 (43) 国際公開日 1998年4月23日(23.04.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03739		(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) 国際出願日 1997年10月16日(16.10.97)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平8/293153 1996年10月16日(16.10.96) JP 特願平8/336364 1996年12月2日(02.12.96) JP		/
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 鈴木啓一郎(SUZUKI, Keiichiro)[JP/JP] 多田正人(TADA, Masahito)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内 Fukushima, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)		

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 樹脂組成物

(57) Abstract

A resin composition comprising (A) 15 to 45 % by weight of a polyphenylene sulfide resin having a melt viscosity of 5 to 100 Pa.s as measured at 310 °C and a shear rate of 1,200 per sec and (B) 85 to 55 % by weight of α -alumina at least 40 % by weight of which is accounted for by one having an average α -crystal diameter of 5 μm or larger.

(57) 要約

ポリフェニレンスルフィド樹脂及び α -アルミナを含有する樹脂組成物において、(A) 310°C、剪断速度1200/秒で測定した溶融粘度が5~100Pa·sのポリフェニレンスルフィド樹脂15~45重量%、及び(B) α 結晶の平均粒子径が5μm以上の α -アルミナの含有率が40重量%以上である α -アルミナ85~55重量%を含有することを特徴とする樹脂組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルベニア	ES スペイン	LK スリランカ	SE スウェーデン
AM アルメニア	FI フィンランド	LR リベリア	SG シンガポール
AT オーストリア	FR フランス	LS レソト	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	GA ガボン	LT リトアニア	SK スロヴァキア共和国
AZ アゼルバイジャン	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SL シエラレオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	SN セネガル
BB ベルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	SZ スワジ兰
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドバ共和国	TD チャード
BF ブルガニア・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TG トーゴ
BG ブルガリア	GW ギニアビサウ	MK マケドニア旧ユーゴス	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GR ギリシャ	LA ラヴィア共和国	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	HU ハンガリー	ML マリ	TR トルコ
BY ベラルーシ	ID インドネシア	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	IE アイルランド	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CF 中央アフリカ共和国	IL イスラエル	MW マラウイ	UG ウガンダ
CG コンゴー	IS アイスランド	MX メキシコ	US 米国
CH スイス	IT イタリア	NE ニジエール	UZ ウズベキスタン
CI コート・ジボアール	JP 日本	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CM カメルーン	KE ケニア	NO ノルウェー	YU ユーゴスラビア
CN 中国	KG キルギスタン	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CU キューバ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	PL ポーランド	
CZ チェコ共和国	KR 大韓民国	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KZ カザフスタン	RO ルーマニア	
DK デンマーク	LC レンタルシア	RU ロシア連邦	
EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SD スーダン	

明細書

樹脂組成物

5 <技術分野>

本発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂と α -アルミナ（すなわち、 α 結晶系の酸化アルミニウム粉末）を含有する樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、ポリフェニレンスルフィド樹脂に α -アルミナを高充填してなる耐熱性、熱伝導性、及び溶融流動性に優れた樹脂組成物に関する。また、本発明は、生化学的または生物学的試料の分析用などの用途に使用されるプラスチック製マイクロプレート用の樹脂材料として好適な樹脂組成物に関する。

<背景技術>

15 熱可塑性樹脂の射出成形品は、形状の自由度が大きく、量産性に優れていることから、広範な分野で使用されている。近年の熱可塑性樹脂成形材料の進歩により、射出成形品には、様々な機能性が付与され、例えば、従来の金属材料に置き換わる部品としても使用されるようになっている。しかし、樹脂材料は、金属材料に比べて熱伝導率が極めて小さいため、例えば、良好な放熱性が要求される分野での用途展開には限界があった。

20 より具体的に、例えば、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、PPS樹脂と略記）は、耐熱性、難燃性、耐薬品性、寸法安定性、機械的物性、電気的特性などに優れたエンジニアリングプラスチックであり、その射出成形品は、電気・電子部品、精密機器部品、自動車部品などとして用途が広がっており、従来より金属材料が使用

されていた分野での用途展開も図られている。しかしながら、PPS樹脂は、熱伝導率が極めて小さいため、その成形品は、熱伝導性や放熱性に劣り、各種機器や装置などから発生する熱を効率よく放散することができない。その結果、PPS樹脂製部品を備えた機器や装置が蓄熱して高温になったり、あるいはPPS樹脂製部品の溶融、劣化、分解、変形、亀裂などの不都合が生じることがある。

したがって、PPS樹脂のような耐熱性の熱可塑性樹脂に高度の熱伝導性を付与して、良好な熱伝導性や放熱性が要求される各種成形品の分野に適用させることができると想定される。

高度の熱伝導性が要求される樹脂成形品の一例として、マイクロプレートがある。DNA、RNA、細胞などの生化学的または生物学的試料の分析の際には、各種プラスチック製マイクロプレートが使用されている。マイクロプレートには、通常、多数のウエル（くぼみ区画）が設けられており、そのウエルの中でDNAの増幅、細胞の増殖、各種材料の検出・定量などの種々の操作が行われる。しかし、従来のプラスチック製マイクロプレートの多くは、ポリスチレンやポリプロピレンなどの汎用ポリマーで作製されているため、耐熱性が充分ではなく、高温での使用には適さなかった。また、プラスチック製マイクロプレートは、熱伝導率が低いため、短時間で目標温度に加熱することが困難であった。

これらの問題点について、以下に具体例を挙げて説明する。ポリメラーゼ連鎖反応（PCR）法は、微量のDNAサンプルから目的とする特定領域のDNAを短時間に大量に増幅する方法であり、遺伝子診断技術や未知の遺伝子の単離解析などに適用されている。PCR法では、二本鎖のDNA（100～数千塩基まで）の両3'末端側にそれぞれ相補的なプライマーとなる15～20塩基の人工の一本

鎖DNA断片を大量に用意する。チューブ内に、増幅の目的とするDNA、Tagポリメラーゼなどの好熱菌のDNAポリメラーゼ、及び4種のデオキシヌクレオチド三リン酸を加え、93～96℃で30秒間～1分間程度の加熱処理をする。これにより二本鎖DNAは、水素結合が解離して一本鎖となる(DNAの熱変性)。

このチューブの温度を45～55℃に下げるとき、大量に存在する相補的なDNAが両方の一本鎖DNAの3'末端に水素結合を形成する(プライマーのアニーリング)。次いで、温度を70～72℃に上げると、この3'末端から、短い相補的なDNAをプライマーとして、DNAポリメラーゼにより、相補的なDNAが合成される(DNAポリメラーゼによる伸長)。このようにして、1分子のDNAは、相補的な新しいDNAを合成することにより、2分子のDNAとなる。このサイクル(熱変性→アニーリング→伸長)を繰り返すことにより、n回目には、1分子から2のn乗倍の分子が合成されることになる。1サイクルは、通常、2～5分間程度で終了する。多くの場合、20～35サイクル行う。

DNA診断などの場合には、PCR法を96ウエルのマイクロプレートを用いて行う方法が採用されており、これによれば、多数検体のハイブリダイゼーションの結果を一度に測定することができ、しかも結果の定量化を容易に行うことができる。

PCR法では、各サイクルごとに95℃前後の温度に短時間保持する工程を繰り返すが、熱変性反応を均一に進行させるために、試料を短時間のうちに目標温度にまで到達させることが必要である。ところが、従来よりPCR法に使用されている多数のウエルを設けたプラスチック製のマイクロプレートは、耐熱性が不充分なことに加えて、熱伝導率が低いため、短時間のうちに95℃前後の温度に

昇温させたり、昇温と降温の繰り返しを均一かつ効率的に行うこと
が困難であった。

従来、P C Rに使用されるプラスチック製マイクロプレートの反
応ウエルを短時間のうちに目標温度にまで加熱する方法としては、
5 例えば、(1)プラスチック製マイクロプレートをアルミニウム製
ブロックの熱プレートと接触させる方法、(2)プラスチック製マ
イクロプレートの底部に銅製ブロックを接着し、これを通して加熱
する方法、(3)高温の空気を熱プレートとプラスチック製マイク
ロプレートとの間に流し、加熱する方法などが採用されていた。

10 しかしながら、ポリマーの熱伝導率は、一般に0.5 W/m K程
度と低く、大きな熱抵抗を有しているため、これらの方法を採用し
ても、プラスチック製マイクロプレートのウエルを短時間で目標温
度に到達させることは困難であった。

したがって、プラスチック製マイクロプレートにおいても、耐熱
15 性に劣る汎用ポリマーに替えて、P P S樹脂のような耐熱性、耐薬
品性などに優れた熱可塑性樹脂を用い、かつ、該樹脂に高度の熱伝
導性を付与することが求められている。

P P S樹脂の熱伝導性を向上させる方法として、熱伝導率の高い
無機充填剤を配合する方法が考えられる。熱伝導率の高い無機充填
20 剤としては、金属粉が代表的なものである。しかしながら、P P S
樹脂に熱伝導率の高い金属粉を配合すると、樹脂の電気絶縁性が損
なわれるため、電気絶縁性が要求される用途には適用することができ
ない。金属粉以外の多くの無機充填剤は、熱伝導率が必ずしも高
くない。

25 ところで、無機充填剤の中でも、アルミナは、結晶シリカの4倍
以上の熱伝導率を持ち、化学的にも安定した材料として知られてい

る。しかしながら、汎用のアルミナは、樹脂に対する充填性が悪かったり、粒子に角があるため摩耗性が大きいなどの問題があり、充填剤としての実用性が充分ではなかった。また、熱伝導率を高めるために、PPS樹脂に汎用のアルミナを高充填すると、溶融流動性が低下して射出成形ができなくなるという問題があった。

従来、PPS樹脂の熱伝導性を高めるために、(1) PPS樹脂に、アルミナ、窒化ホウ素、及び繊維状強化材を配合した電子部品封止用樹脂組成物(特開平4-198265号公報)、(2) PPS樹脂に、金属酸化物、金属窒化物、及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも一種を配合した樹脂組成物(特開平4-198266号公報)などが提案されている。

しかし、(1)特開平4-198265号公報の実施例には、アルミナを10~40重量%の割合で配合した樹脂組成物が、また、(2)特開平4-198266号公報の実施例には、アルミナを30~50重量%の割合で配合した樹脂組成物がそれぞれ示されているだけであり、アルミナを50重量%を越えて高充填した樹脂組成物は、具体的に開示されていない。

一方、本発明者らの検討結果によれば、PPS樹脂を用いて熱伝導率が1.5W/m·K以上、好ましくは2.0W/m·K以上、より好ましくは2.5W/m·K以上の熱伝導性に優れた樹脂組成物を得るには、PPS樹脂に、組成物全量基準で55重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは75重量%以上の割合でアルミナを配合することが必要であることが判明した。しかしながら、単に、PPS樹脂に対してアルミナをこのように高充填すると、満足な物性を有する樹脂組成物を調製することができなかったり、あるいは、樹脂組成物の溶融流動性が低下して、射出成形など

の溶融加工法の適用が困難になるという問題を生じる。

また、マイクロプレートの用途に適用させるには、P P S樹脂組成物中の金属イオン、特にM gイオンの含有量を極めて低水準にする必要がある。M gイオンは、P C R法で使用するT a gポリメラーゼの活性を阻害するからである。

5

<発明の開示>

本発明の目的は、耐熱性、熱伝導性、及び溶融流動性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

10

本発明の他の目的は、耐熱性及び熱伝導性に優れ、かつ、生化学的または生物学的試料の分析に使用されるプラスチック製用具の材料として好適な樹脂組成物を提供することにある。特に本発明の目的は、優れた耐熱性と熱伝導性を持ち、P C R法が適用可能な多数のウエルが設けられたマイクロプレートを提供することにある。

15

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために銳意研究した結果、①耐熱性の熱可塑性樹脂として、低溶融粘度のP P S樹脂を用い、②熱伝導率の高い無機充填剤として、 α 結晶の平均粒子径が5 μ m以上の α -アルミナを用い、そして、③該P P S樹脂に該 α -アルミナを高充填することにより、熱伝導率が顕著に改善され、しかも溶融流動性に優れ、射出成形が可能な耐熱性の樹脂組成物が得られることを見いだした。

20

α -アルミナとしては、 α 結晶の平均粒子径が5 μ m以上の α -アルミナと共に、 α 結晶の平均粒子径が5 μ m未満の α -アルミナを特定の比率で併用することができる。 α 結晶の平均粒子径が5 μ m以上の α -アルミナは、球状粒子であることが好ましい。本発明の樹脂組成物は、補強などの目的で、ガラス纖維などのその他の充

25

填剤を小割合で併用してもよい。ただし、本発明の樹脂組成物をマイクロプレートなどの生化学的または生物学的試料の分析に使用されるプラスチック製用具の材料として使用する場合には、Mgイオンの含有量を200 ppm以下とすることが好ましい。本発明は、
5 これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

本発明によれば、ポリフェニレンスルフィド樹脂及び α -アルミナを含有する樹脂組成物において、

(A) 310°C、剪断速度1200/sで測定した溶融粘度が5
~100 Pa·sのポリフェニレンスルフィド樹脂15~45重量
10 %、及び

(B) α 結晶の平均粒子径が5 μm以上の α -アルミナの含有率
が40重量%以上である α -アルミナ85~55重量%
を含有することを特徴とする樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、(A) 310°C、剪断速度1200/sで測定した溶融粘度が5~100 Pa·sのポリフェニレンスルフィド樹脂15~45重量%、及び(B) α 結晶の平均粒子径が5 μm以上の α -アルミナの含有率が40重量%以上である α -アルミナ85~55重量%を含有する樹脂組成物から形成されたマイクロプレートが提供される。
20

<発明を実施するための最良の形態>

PPS樹脂

本発明で使用するPPS樹脂は、例えば、①特公昭45-3368号に開示されている有機アミド溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムを反応させる方法、②特公昭52-12240号に開示されている有機アミド溶媒中、カルボン酸塩の存在下で、ジハロ

芳香族化合物と硫化ナトリウムを反応させる方法、③特公昭63-33775号に開示されている有機アミド溶媒中、水の存在下でジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムを反応させる方法、④特公平4-64533に開示されている清浄化プレポリマーを有機溶媒中で重合する方法、⑤特公平4-55445に開示されている中性状態において、有機アミドと水の存在下、不純物を抽出する方法等により得ることができる。

本発明で使用するPPS樹脂は、直鎖状ポリマーであることが好ましい。直鎖状PPS樹脂とは、一般に、酢酸ナトリウムや水などの重合助剤の存在下に、二官能性モノマーを主体とするモノマーを重合して得られた実質的に直鎖状のポリマーである。これに対し、架橋タイプのPPS樹脂は、一般に、重合助剤を使用することなく重合され、得られた低重合度のポリマーを酸化架橋して増粘（キュアリング）させたものであるが、そのような架橋タイプのPPS樹脂は、可撓性や剛性、強度などに劣るため好ましくない。

PPS樹脂としては、前記各種製造方法の中でも、特公昭63-33775号公報に開示されているように、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒中で、水の存在下に、特定の二段階昇温重合させる方法によって得られたものが好ましい。

アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムなどを挙げることができる。反応系でNaSHとNaOHを反応させることにより生成させた硫化ナトリウムなども使用することができる。

ジハロ芳香族化合物としては、例えば、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、p-ジブロム

ベンゼン、2, 6-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、4, 4'-ジクロロビフェニル、3, 5-ジクロロ安息香酸、p, p'-ジクロロジフェニルエーテル、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、及びこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。

本発明で使用するPPS樹脂としては、p-フェニレンスルフィド単位を50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上含有するものが好ましく、特に、ポリ(p-フェニレンスルフィド)、及びm-フェニレンスルフィド単位を少量成分として含むポリ(p-フェニレンスルフィド/m-フェニレンスルフィド)共重合体が好ましい。p-フェニレンスルフィド単位の割合が少なすぎると、高温時の物性が低下する場合がある。

直鎖状PPS樹脂は、実質的に直鎖状であれば、多少の分岐構造または架橋構造などを含むものであってもよく、より具体的には、例えば、重合時に1, 3, 5-トリクロロベンゼン等の1分子当たり3個以上のハロゲン置換基を有する芳香族ハロゲン化合物を少量存在させることにより、若干の分岐構造を導入したものであってもよい。

本発明で使用するPPS樹脂は、310°C、剪断速度1200/秒で測定した溶融粘度が5~100Pa·sの範囲にあるものである。PPS樹脂の溶融粘度が小さすぎると、成形品の強度が低下する。PPS樹脂の溶融粘度が100Pa·sを越えると、 α -アルミナを高充填することが困難となる。PPS樹脂の溶融粘度は、好ましくは5~60Pa·s、より好ましくは10~40Pa·sである。

PPS樹脂の配合割合は、15～45重量%であり、好ましくは15～30重量%、より好ましくは15～25重量%である。PPS樹脂の配合割合が小さすぎると、 α -アルミナを高充填することが困難となり、あるいは、樹脂組成物の溶融流動性が低下して、射出成形をすることが困難になる。PPS樹脂の配合割合が大きすぎると、樹脂組成物の熱伝導率が低下する。

α -アルミナ

本発明では、熱伝導率の高い無機充填剤として、 α -アルミナ（粉末）を使用する。 α -アルミナとしては、 α 結晶の平均粒子径が5 μm 以上のもの（B1）を使用する。即ち、本発明で使用する α -アルミナ（B1）の α 結晶の平均粒子径は、5 μm 以上であり、好ましくは5～80 μm 、より好ましくは10～50 μm である。 α -アルミナの平均粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて測定した値である。 α 結晶の平均粒子径が大きな α -アルミナ（B1）は、実質的に凝集せず、PPS樹脂組成物中に85重量%まで高充填しても、良好な溶融流動性を示す樹脂組成物が得られる。樹脂組成物の溶融流動性が良好であれば、通常の熱可塑性樹脂と同様に射出成形などの溶融加工法を適用して成形することができる。

一般に、アルミナ（酸化アルミニウム）は、水酸化アルミニウムを1000℃以上で脱水、焼成することによって得られる。充填剤用のアルミナとしては、通常、 α 結晶系の α -アルミナが使用されているが、その一次粒子の大きさ（ α 結晶の大きさ）は、0.1～4 μm 程度である。そして、これらの α 結晶粒子が凝集している粉体、もしくは、一次粒子径にまで粉碎された粉体が、セラミック原料や充填剤として使用されている。しかし、このような α 結晶の大きさが小さな α -アルミナをPPS樹脂に大量に充填すると、得ら

れる樹脂組成物の溶融流動性が著しく低下し、通常の射出成形などの溶融加工条件下では、流動性不足のため、成形が困難または不可能となる。

5 α 結晶の平均粒子径が 5 μm 以上の α -アルミナとしては、球状のものが好ましい。このような球状で平均粒子径の大きな α -アルミナとしては、例えば、昭和電工社製の AS-10 (平均粒子径 3.7 μm)、AS-20 (平均粒子径 2.0 μm)、AS-30 (平均粒子径 1.6 μm)、及び AS-50 (平均粒子径 1.0 μm) などの AS シリーズが挙げられる。このような α 結晶の平均粒子径が大きな α -アルミナ (B1) を使用することにより、また、低溶融粘度の PPS 樹脂を用いることにより、 α -アルミナを PPS 樹脂に高充填しても、溶融流動性に優れた樹脂組成物を得ることができる。球状 α -アルミナは、粒子に角がないため、摩耗性が大きいという問題がない。 α -アルミナの摩耗性が大きいと、射出成形機などを摩耗したり、傷つけたりする。

20 本発明では、組成物全量基準で、 α -アルミナを 8.5 ~ 5.5 重量 % の割合で配合する。 α -アルミナの配合割合が小さすぎると、高い熱伝導率の樹脂組成物を得ることができない。 α -アルミナの配合割合が 8.5 重量 % を越えると、樹脂組成物を調製することが困難となったり、あるいは、樹脂組成物の溶融流動性が損なわれ、射出成形が困難となる。 α -アルミナの配合割合は、好ましくは 8.5 ~ 7.0 重量 %、より好ましくは 8.5 ~ 7.5 重量 % である。

25 本発明で使用する α -アルミナは、その全量を α 結晶の平均粒子径が 5 μm 以上の α -アルミナ (B1) とすることが、充填性や溶融流動性、熱伝導率の観点から好ましいが、その一部を α 結晶の平均粒子径が 5 μm 未満の汎用の α -アルミナ (B2) とすることが

できる。この場合、 α 結晶の平均粒子径が 5 μm 以上の α -アルミナ（B 1）の含有率を 40 重量% 以上とすることが必要であり、好ましくは 50 重量% 以上とする。したがって、 α 結晶の大きさが小さい α -アルミナ（B 2）は、全 α -アルミナの 0 ~ 60 重量%、
5 好ましくは 0 ~ 50 重量% の比率で使用する。全 α -アルミナ中の
 α -アルミナ（B 2）の含有率が大きすぎると、PPS 樹脂中に α -アルミナを高充填することができなくなったり、あるいは、樹脂組成物の流動性が損なわれる。

充填剤

10 本発明では、 α -アルミナ以外の充填剤（繊維状充填剤及び／または非繊維状充填剤）を、組成物全量基準で 0 ~ 30 重量% の割合で配合することができる。

15 本発明の樹脂組成物においては、 α -アルミナ以外の充填剤は必ずしも必須とされる成分ではないが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電気的性質等の諸特性に優れた成形品を得るために、その目的に応じて各種充填剤を配合することができる。

繊維状充填剤は、主として補強のために配合される。その具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維などの無機質繊維状物；ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮などの金属繊維状物；ポリアミド、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質；などを挙げることができる。樹脂組成物の電気絶縁性や耐熱性の観点からは、ガラス繊維などの無機質繊維状物が好ましい。
25

非繊維状充填剤としては、例えば、マイカ、シリカ、タルク、カ

オリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、グラファイト、フェライト、クレー、ガラス粉、炭酸カルシウム、炭酸ニッケル、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、石英粉末などの粒状または粉末状の充填剤が挙げられる。

5 これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。充填剤は、必要に応じて、集束剤や表面処理剤により処理されたものであってもよい。集束剤または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物
10 が挙げられる。これらの化合物は、予め表面処理または集束処理を施して用いるか、あるいは、材料調製の際に、同時に添加してもよい。

充填剤の使用割合は、その種類や比重、使用目的、用途などによるが、樹脂組成物全量基準で、通常0～30重量%、好ましくは
15 0～15重量%、より好ましくは0～10重量%である。充填剤の配合割合が小さすぎると充填効果が小さく、逆に、過大であるとα-アルミナによる熱伝導性の改良効果が低下する。

本発明の樹脂組成物には、これらの充填剤のほか、所望により、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、核剤、難燃剤、染料や顔料などの着色剤、その他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などを配合することができる。

樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、一般に合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により調製することができる。即ち、必要な成分を混合し、1軸または2軸の押出機を使用して混練し、押し出して成形用ペレットとすることができる。必要成分の一部をマスターバッチ

として混合し、成形する方法、また、各成分の分散混合を良くするために、使用する原料の一部を粉碎し、粒径を揃えて混合し、溶融押し出しすることなどもできる。

本発明の樹脂組成物は、 α -アルミナの含有率が高くても、溶融流動性が良好であり、PPS樹脂の通常の溶融成形加工条件下で、射出成形、圧縮成形などの各種成形法により、各種成形品に成形加工することができる。本発明の樹脂組成物は、好ましくは射出成形により、各種成形品に成形することができる。

本発明の樹脂組成物の熱伝導率は、通常 $1.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、好ましくは $2.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、より好ましくは $2.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、優れた熱伝導性を示す。マイクロプレートのように特に高度の熱伝導率が必要とされる用途では、熱伝導率を $3.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、さらには $3.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上とすることも可能である。本発明では、熱伝導率の高い充填剤として、 α -アルミナを用いているため、PPS樹脂の電気絶縁性を損なうことがない。

したがって、本発明の樹脂組成物は、高度の熱伝導性や放熱性が要求される分野での成形品の用途に好適である。

本発明の樹脂組成物をマイクロプレートなどの生化学的または生物学的試料の分析に使用されるプラスチック製用具の材料として使用する場合は、Mgイオンの含有量を 200 ppm 以下とすることが好ましい。Mgイオンは、PCR法で使用するTaqポリメラーゼの活性に影響を与え、組成物中の含有量が 200 ppm を超えると、その活性を大幅に阻害する。Mgイオン含有量は、好ましくは 100 ppm 以下である。Mgイオンの含有量を低減するには、PPS樹脂の製造時にMgイオンの混入を避け、かつ、精製された配合剤を使用することが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、例えば、生化学的試料の分析用部材、生物学的試料の分析用部材等として好適に使用することができる。本発明の樹脂組成物は、少なくとも1つのウェル（くぼみ区画、穴、非貫通孔、または凹部とも言う）を設けたマイクロプレート、あるいは貫通孔を形成した伝熱用マイクロプレートとして特に好適に使用される。これらのマイクロプレートは、極端な熱衝撃を短時間の内に加える必要のあるPCR法による分析の際にも、金属ブロックを切削加工した金属製マイクロプレートに替わり、好適に使用される。特に、本発明のマイクロプレートは、大量の試料に対するPCR法による分析の際に好適に使用される。マイクロプレートには、濾過膜などの付属部品を配置してもよい。

<実施例>

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[実施例1]

ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製；310℃、剪断速度1200／秒での溶融粘度20Pa·s）18重量%、 α 結晶の平均粒子径10μmの α -アルミナ（昭和電工社製AS-50）80重量%、及び直径9μmのガラス繊維2重量%からなる成分を高速攪拌装置（スーパー・ミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、2軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を行い、 α -アルミナ充填ペレットを得た。

上記で得られた α -アルミナ充填ペレットを射出成形機（J-75ED、日本製鋼所社製）を用いて、シリンダー温度320℃、金型温度180

℃で、 $120 \times 100 \times 3$ (mm) の大きさの平板を成形した。得られた平板の熱伝導率を測定したところ、 $2.9 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

[実施例 2]

5 ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製； 310°C 、剪断速度 $1200/\text{秒}$ での溶融粘度 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ） 15 重量%、及び α 結晶の平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ の α -アルミナ（昭和電工社製AS-20） 85 重量%からなる成分を、高速攪拌装置（スーパー・ミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、 2 軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を行い、 α -アルミナ充填ペレットを得た。

上記で得られた α -アルミナ充填ペレットを射出成形機（J-75ED、日本製鋼所社製）を用いて、シリンダー温度 320°C 、金型温度 180°C で、 $120 \times 100 \times 3$ (mm) の大きさの平板を成形した。得られた平板の熱伝導率を測定したところ、 $3.8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

[実施例 3]

ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製； 310°C 、剪断速度 $1200/\text{秒}$ での溶融粘度 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ） 20 重量%、及び α 結晶の平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ の α -アルミナ（昭和電工社製AS-20） 80 重量%からなる成分を、高速攪拌装置（スーパー・ミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、 2 軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を行い、 α -アルミナ充填ペレットを得た。

上記で得られた α -アルミナ充填ペレットを射出成形機（J-75ED、日本製鋼所社製）を用いて、シリンダー温度 320°C 、金型温度 180°C

℃で、 $120 \times 100 \times 3$ (mm) の大きさの平板を成形した。得られた平板の熱伝導率を測定したところ、 $2.9 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

[実施例 4]

5 ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製； 310°C 、剪断速度 1200 /秒での溶融粘度 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ） 18 重量%、 α 結晶の平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の α -アルミナ（昭和電工社製AS-50）
10 40 重量%、 α 結晶の平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ の α -アルミナ（昭和電工社製AL-15-H） 40 重量%、及び直径 $9 \mu\text{m}$ のガラス纖維
 2 重量%からなる成分を、高速攪拌装置（スーパーミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、 2 軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を行い、 α -アルミナ充填ペレットを得た。

上記で得られた α -アルミナ充填ペレットを射出成形機（J-75ED、
15 日本製鋼所社製）を用いて、シリンダー温度 320°C 、金型温度 180°C で、 $120 \times 100 \times 3$ (mm) の大きさの平板を成形した。得られた平板の熱伝導率を測定したところ、 $2.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

[比較例 1]

20 ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製； 310°C 、剪断速度 1200 /秒での溶融粘度 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ） 20 重量%、及び α 結晶の平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ の α -アルミナ（昭和電工社製AL-15-H） 80 重量%からなる成分を、高速攪拌装置（スーパーミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、 2 軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を行い、 α -アルミナ充填ペレットを得た。

上記で得られた α -アルミナ充填ペレットを射出成形機（J-75ED、日本製鋼所社製）を用いて、シリンダー温度320°C、金型温度180°Cで、120×100×3（mm）の大きさの平板を成形しようとしたが、流動性が不足し成形品を得ることができなかった。

5 [比較例2]

ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製；310°C、剪断速度1200／秒での溶融粘度120Pa·s）18重量%、 α 結晶の平均粒子径10μmの α -アルミナ（昭和電工社製AS-50）80重量%、及び直徑9μmのガラス纖維2重量%からなる成分を、10高速攪拌装置（スーパー・ミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、2軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を試みたが、流動性が不足し、押出機が停止してペレットが得られなかった。

[比較例3]

15 ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製；310°C、剪断速度1200／秒での溶融粘度約20Pa·s）13重量%、及び α 結晶の平均粒子径20μmの α -アルミナ（昭和電工社製AS-20）87重量%からなる成分を、高速攪拌装置（スーパー・ミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、2軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を試みたが、流動性が不足し、押出機が停止してペレットが得られなかった。

[比較例4]

25 ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製；310°C、剪断速度1200／秒での溶融粘度約20Pa·s）18重量%、 α 結晶の平均粒子径が10μmの α -アルミナ（昭和電工社製AS-50）30重量%、 α 結晶の平均粒子径が3μmの α -アルミナ（昭

和電工社製 A L - 1 5 - H) 5 0 重量 % 、及び直径 9 μm のガラス纖維 2 重量 % からなる成分を高速攪拌装置（スーパー・ミキサー、カワタ社製）で攪拌混合し、次いで、2 軸混練押出機（PCM-45、池貝鉄鋼社製）で押出ペレット化を行い、 α -アルミナ充填ペレットを得た。

上記で得られた α -アルミナ充填ペレットを射出成形機（J-75ED、日本製鋼所社製）を用いて、シリンダー温度 320 °C、金型温度 180 °C で、120 × 100 × 3 (mm) の大きさの平板を成形しようとしたが、流動性が不足し成形品を得ることができなかった。

これらの結果を一括して表 1 に示す。

表 1

	組 成						熱伝導率 (W/m·K)	
	PPS		アルミナ粉末		ガラス纖維			
	溶融粘度 (Pa·s)	添加量 (重量%)	α 結晶粒子径 (μm)	添加量 (重量%)	直径 (μm)	添加量 (重量%)		
15	実施例 1	20	18	10	80	9	2	2.9
	実施例 2	20	15	20	85	—	—	3.8
	実施例 3	20	20	20	80	—	—	2.9
20	実施例 4	20	18	10 3	40 40	9	2	2.7
	比較例 1	20	20	3	80	—	—	-(*)1)
	比較例 2	120	18	10	80	9	2	-(*)2)
	比較例 3	20	13	20	87	—	—	-(*)2)
	比較例 4	20	18	10 3	30 50	9	2	-(*)1)

25 (* 1) 流動性不足で射出成形品を得ることができなかった。

(* 2) 流動性不足で押出機によりペレットが得られなかった。

[実施例 5]

ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製、310℃、剪断速度1200／秒における溶融粘度20Pa·s）4kg（20重量%）、及び α -アルミナ（昭和電工製AS-50；平均粒子径5 10 μm）16kg（80重量%）を20リットルのヘンシリミキサに投入し、攪拌混合した。得られた混合物を二軸押出機へ供給して、シリンダー温度を280℃から340℃に設定し、溶融混練を行い、ペレット状組成物を得た。

得られたペレットを射出成形機（日本製鋼所製J75E）へ供給し、シリンダー温度を280℃から340℃の温度に設定し、金型温度180℃にて、直径2cm、深さ1cmのウェルを12個持つマイクロプレート（縦10.5cm、横8cm、厚さ1.3cm）を成形した。

得られたマイクロプレートの一枚を粉碎し、前処理を施した後、日立製作所製ICP306型によって組成物中のMgイオン含有量を測定したところ、1ppm未満であった。別途、上記樹脂組成物から縦100mm、横130mm、厚さ3mmの板状成形品を作成し、熱伝導率を測定したところ、3.8W/mKであった。

先に得られたマイクロプレートを、97℃に保持した熱板の間に挟み、マイクロプレートのウェル底部の温度を測定したところ、60秒で95℃どなった。

[比較例 5]

ポリフェニレンスルフィド樹脂12kg（60重量%）、及び α -アルミナ8kg（40重量%）を20リットルのヘンシリミキサに投入した他は実施例5と同様の操作を行い、マイクロプレート、及び板状成形品を得た。実施例5と同様にして組成物中のMgイオ

ン含有量を測定したところ、1 ppm未満であった。得られた成形品の熱伝導率は、1.0 W/mKであった。

先に得られたマイクロプレートを、97°Cに保持した熱板の間に挟み、マイクロプレートのウェル底部の温度を測定したところ、60秒で70°Cとなった。

[比較例 6]

ポリフェニレンスルフィド樹脂（呉羽化学工業製、310°C、剪断速度1200／秒における溶融粘度220 Pa·s）を二軸押出機へ供給し、シリンダー温度を280°Cから300°Cに設定して溶融混練を行い、ペレット状組成物を得た。得られたペレットを射出成形機（日本製鋼所製J75E）へ供給し、シリンダー温度を280°Cから300°Cに設定し、金型温度140°Cにて、直径2cm、深さ1cmのウェルを12個設けたマイクロプレート（縦10.5cm、横8cm、厚さ1.3cm）を成形した。

実施例5と同様にして組成物中のMgイオン含有量を測定したところ、1 ppm未満であった。上記樹脂組成物から縦100mm、横130mm、厚さ3mmの板状成形品を作成し、熱伝導率を測定したところ、0.4 W/mKであった。得られたマイクロプレートを、97°Cに保持した熱板の間に挟み、マイクロプレートのウェル底部の温度を測定したところ、60秒で45°Cとなった。

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、ポリフェニレンスルフィド樹脂にα-アルミナを高充填してなる耐熱性、熱伝導性、及び溶融流動性に優れた樹脂組成物が提供される。本発明の樹脂組成物は、射出成形などの溶融加工法の適用が可能であり、例えば、電気・電子部品、精密機器部

品、自動車部品などの高度の熱伝導性や放熱性が要求される分野での成形品の用途に好適である。

また、本発明によれば、耐熱性及び熱伝導性に優れ、かつ、生化学的または生物学的試料の分析に使用されるプラスチック製用具の
5 材料として好適な樹脂組成物が提供される。耐熱性及び熱伝導性に優れたプラスチック製用具としては、特に P C R 法が適用可能な多數のウエルを設けたマイクロプレートが提供される。本発明のマイクロプレートは、極端な熱衝撃を短時間の内に加える必要がある P C R 法による分析に充分に適用することができる。

請求の範囲

1. ポリフェニレンスルフィド樹脂及び α -アルミナを含有する樹脂組成物において、

5 (A) 310°C、剪断速度1200／秒で測定した溶融粘度が5～100Pa·sのポリフェニレンスルフィド樹脂15～45重量%、及び

(B) α 結晶の平均粒子径が5μm以上の α -アルミナの含有率が40重量%以上である α -アルミナ85～55重量%

10 を含有することを特徴とする樹脂組成物。

2. α -アルミナが、 α 結晶の平均粒子径が5～80μmの α -アルミナである請求項1記載の樹脂組成物。

15 3. α -アルミナが、 α 結晶の平均粒子径が5～80μmの α -アルミナ(B1)40～100重量%と、 α 結晶の平均粒子径が5μm未満の α -アルミナ(B2)0～60重量%とを含有するものである請求項1記載の樹脂組成物。

20 4. 热伝導率が1.5W/m·K以上である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

5. Mgイオン含有量が200ppm以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

からなる群より選ばれる少なくとも一種の充填剤を、樹脂組成物全量基準で0～30重量%の範囲内でさらに含有する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

5 7. (A) 310°C、剪断速度1200／秒で測定した溶融粘度が5～100Pa・sのポリフェニレンスルフィド樹脂15～45重量%、及び(B) α 結晶の平均粒子径が5μm以上の α -アルミナの含有率が40重量%以上である α -アルミナ85～55重量%を含有する樹脂組成物から形成されたマイクロプレート。

10 8. 樹脂組成物のMgイオン含有量が200ppm以下である請求項7記載のマイクロプレート。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L81/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L81/02, C12M1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Toroku
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997
 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 04-033958, A (Toyobo Co., Ltd.), February 5, 1992 (05. 02. 92), Claims; page 2, upper right column, lines 2 to 5 (Family: none)	1 - 8
A	JP, 63-020340, A (Showa Denko K.K.), January 28, 1988 (28. 01. 88), Claims; page 3, lower right column, lines 4, 5 & EP, 276321, A & US, 5340781, A	1 - 8
A	JP, 64-024859, A (Showa Denko K.K.), January 26, 1989 (26. 01. 89), Claims; page 3, lower left column, lines 13, 14 (Family: none)	1 - 8
A	JP, 03-126765, A (Siemens AG., Hoechst AG.), May 29, 1991 (29. 05. 91), Claims; page 3, lower right column, lines 10 to 20 & EP, 421193, A	1 - 8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
January 13, 1998 (13. 01. 98)

Date of mailing of the international search report

January 27, 1998 (27. 01. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/03739

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L 81/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L 81/02
C12M 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-1997
日本国登録実用新案公報 1994-1997
日本国実用新案登録公報 1996-1997

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P. 04-033958, A (東洋紡績株式会社) 5. 2月. 1992 (05. 02. 92), 特許請求の範囲、第2頁右上欄第2-5行 (ファミリーなし)	1-8
A	J P. 63-020340, A (昭和電工株式会社) 28. 1月. 1988 (28. 01. 88), 特許請求の範囲、第3頁右下欄第4-5行 & E.P. 276321, A&US, 5340781, A	1-8
A	J P. 64-024859, A (昭和電工株式会社) 26. 1月. 1989 (26. 01. 89), 特許請求の範囲、第3頁左下欄第13-14行 (ファミリーなし)	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 01. 98

国際調査報告の発送日

27.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

杉原 進

4J

9456

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. 03-126765. A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト、ヘキスト アクチエンゲゼルシャフト) 29. 5月. 1991 (29. 05. 91), 特許請求の範囲、第3頁右下欄第10-20行&EP. 421193, A	1-8